AL67-1025

JUN 19 1952

TM-87-TM
140207
18

THE NATURE OF ELECTRO-MECHANICAL OSCILLATIONS IN BARIUM TITANATE CERAMICS

BY

N. A. ROI

(Russian text and English translation)

From: Doklady, Aug. 11, 1950 - Vol. LXXIII, no. 5, Pages 937-940.

BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY

LIBRARY COPY
To be returned to the Library at
Ames Aeronautical Laboratory
National Advisory Committee
for Aeronautics
Moffett Field, Calif.

(NASA-TM-89804) THE NATURE OF ELECTRO-MECHANICAL OSCILLATIONS IN BARIUM TITANATE CERAMICS (NASA) 7 p

N88-70754

Unclas

Translation for File - Case 38235-701 (Ceramics)

PROPERTY OF
RECEIVED
BROOKHAVEN
NATIONAL LABORATORY
UPTON, N. Y.
C-3

Doklady - August 11, 1950 - Vol. LXXIII #5, Pg. 937-940

The Nature of Electro-Mechanical Oscillations in Barium Titanate Ceramics

N. A. Roi

(1) On the basis of data concerning the crystalline structure and dielectric properties of single crystals and of ceramic barium titanate[1] it may be postulated, that the mechanism of the electro-mechanical oscillations in the ceramic can be explained as follows.

Under the action of an alternating field, applied to the unpolarized ceramic, one finds that at a temperature below the Curie point there takes place a fluctuating re-orientation of the polar axes of the elemental cells owing to the shift of titanium ions from one of 6 potential holes to another at an energetically more favorable level. The shift is accompanied by an increase in the dimensions of the cell in a new direction of the polar axes. This results in an increase in the dimension of the ceramic in the direction of the alternating field regardless of its polarity. Mechanical oscillations accompany these shifts and there results a twinning related to the frequency of the field which we call quasi-electrostriction.

A d.c. field or a residual polarization produces a condition of linear quasi-electrostriction. In this case a relatively weak alternating field is not able to reverse the polar axes of the cell in a direction opposed to the internal field. It only increases or decreases the number of oriented cells. This leads to an oscillation of the ceramic with the frequency of the exciting field.

A large d.c. field orients a great majority of the polar axes of the elementary cells in the solid angle $\sim 0.86\pi$; besides this (from a macroscopic point of view) the ceramic approximates to a single crystal with an infinitely multiple axis of symmetry and consequently in these cases ought to exhibit a linear piezo-effect analogous to a single crystal.

In the vicinity of the Curie point and higher than it, where the dielectric constant ε reaches a large value, there should be a place of pronounced electrostrictive effect, existing in the isotropic body.

(2) If one selects for a resonant frequency curve, a resonance f_R and an anti-resonance f_A, and assigns a value, by means of an electro-mechanical test, proportional to the amplitude of the oscillations A (which in the future, for brevity, we will call amplitude) also to the frequency f_M of oscillations with maximum A, then by investigating their relationship to external conditions, it is possible to surmise about the mechanism of the oscillations occurring in the unpolarized and in the polarized ceramic.

By means of the indicated method one can follow the dependence of the amplitude A, of radial oscillations in thin discs of radius a = 8.2 MM (Sample 1) at frequencies f_R, f_A and f_M, on the voltage of the d.c. field E_o in one and the same exciting field E = 30 volts/cm (see Fig. 1). Measurements were made soon after the establishment of a suitable field E_o.

On Fig. 2 are shown the relationships A and f_R to E for various values of E_o. Fig. 3 shows the temperature relationships between f_R and f_A in the presence of a larger external field E_o and also when $E_o = 0$; that is in the presence of the residual polarization alone which resulted from holding the sample for a considerable time in a larger d.c. field (sample 2).

For studying the quasi-strictional and the strictional oscillations in the ceramic, it was carefully conditioned by heating above the Curie point and was then excited by a large a.c. field the frequency of which was one half the frequency of natural oscillation of the disc. Fig. 4 shows the dependence of f_M and A the mechanical oscillation of the disc, on temperature.

(3) Linear quasi-striction:- The phenomenological theory of electro-mechanical oscillation in a polarized ceramic of Mason[2], while working under conditions of low amplitude oscillations, assuming independence of elastic coefficient on electric and mechanical field, and in the absence of a linear piezo-effect, leads to the following expression for the coefficient of electro-mechanical coupling k as related to the amplitude of vibration:

$$k_2 = \frac{\Delta f}{f_R}\left[\frac{R_1^2 - (1 - \sigma^2)}{1 + \sigma}\right] \qquad (1)$$

where $\Delta f = f_A - f_R$; $R_1 = 2.03$; σ = Poisson's ratio.

The theory gives an expression for the amplitude of radial oscillation of a disc (after suitable transformation).

$$A = B\, E_o\, E\, \varepsilon^2\, \frac{1+\sigma}{a+b\sigma} \qquad (2)$$

where a, b, B are constants.

The left and right sides of equation (1) result from experimental data, since k is probably proportional to A as empirically established. Considering Fig. 1 and Fig. 2 we will obtain varying values for each part depending on E and E_o. We are thus led to the conclusion, that σ depends on E and E_o, that is, Mason's assumption concerning the results of this formula are incorrect. However this formula would have validity if it was assumed that σ decreases with increased E and lower E_o.

Having in view the behaviour of σ, and also as considered by Mason the relationship of ε to E_o, it may be concluded that the expression for A describes the experimental results (Fig. 1 and 2) only in the case of low amplitude and is not able to explain the saturation amplitude in the case of a larger field.

For an explanation of this, apparently, it is necessary to study the mechanism of oscillation.

Under the action of a field E there originates an oscillating reorientation of the polarized axes of the cells thanks to the displacement of titanium ions. These displacements can be of three kinds: (1) Displacements of 90° from a position nearly perpendicular to the direction of E_o and its inverse; these shifts lead to oscillations in the ceramic with a frequency of the field E; (2) Displacements of 180°, causing oscillations of twice the frequency; (3) Displacements of 90° from a position nearly anti-parallel to E_o in the vicinity to the perpendicular, producing a proportional change in the

dimensions in contrast to the shifts of the previous kind; in the case $E_o = 0$, they probably also cancel each other, and when E_o increases there is the probability for this last type to diminish, which leads to an increase in the amplitude of vibration with the frequency of the field E.

In the case of large E_o which decreases the probability of displacements of all kinds, a decrease in A may be expected; however, this may not happen because in these cases, as stated above it (E_o) probably starts to play an appreciable role in the linear piezo effect.

With the growth of the alternating field the amplitude at first increases and then reaches saturation similar to the saturation produced by polarizations in the case of larger E.

(4) Quasi striction and striction:- Measurement of the relation between temperature and the amplitude of vibration of the unpolarized ceramic, at a frequency which is twice that of the exciting field, showed (Fig. 4) the presence of a minimum A at a point near the transition phase of the first kind at a temperature about 3°, and a lower amplitude at a temperature +80°, that is, where there is a noticeably lower spontaneous polarization and a transition from a tetragonal structure to a cubic structure. This decrease changes to a sharp increase at a temperature just a few degrees below the Curie point where a significant increase in ε occurs. Whereupon the relationship between amplitude and temperature repeats the temperature course of ε.

In this way one may consider that the oscillations up to the Curie point may be looked on as a quasi-strictional effect, but that the oscillations near the Curie point and above it are evidence of a purely strictional effect. When taking measurements it was found that the amplitude of the quasi-strictional oscillations, analogous to the polarization P(3), increases proportionally to the square of the exciting field but that the strictional effect increases considerably faster, most likely as a result of the great dependence of ε on the field in the vicinity of the Curie Point.

(5) Elasticity of the Ceramic:- As shown by measurements of the resonant frequency, the elasticity of the ceramic is primarily dependent on T, E and E_o. The elastic behaviour of the ceramic is analogous to the elasticity of ferromagnetic materials, the elasticity of which is determined by the degree of magnetic saturation. In the saturated state ferromagnetic

materials display the normal temperature relationship to elasticity. Similar to the ferromagnetic materials, the abnormal elastic behaviour of the ceramic can be explained in the following manner. Due to the action of a small alternating field at the moment when it corresponds in direction to a direct field, an additional displacement of the polarized axes of the cells occurs, resulting, as was pointed out, in a deformation of the ceramic. This process is accompanied by an additional polarization, leading to a reinforcement of the internal field and consequently to an extra increase in the deformation, which, in this way depends on the polarization of the ceramic. Hence it is evident that the change in elasticity ought to reoccur under polarizations which depend on T, E and E_o, as confirmed experimentally.

The change of resonant frequency accompanying electrostriction shows that the elasticity of the ceramic at the Curie point is abruptly increased, that is, the stability of the elementary cell improves. This increase is also significant in the case of linear quasi-electrostriction, owing to the co-existence of a tetragonal and a cubic phase in the vicinity of the Curie point.

This work was carried out on samples of ceramics obtained from the Laboratory of M. Vuda (academy member).

The author wishes to express sincere thanks to N. N. Andrew for guidance and also to L. M. Brechovsky for discussion of the results.

Rec'd March 31, 1950

Physical Institute of P. N. Lebedev
Acad. Science USSR

References:-

1. A. V. Rushanov - Progress Phys. Science 38, 4, 461 (1949) (Russian)
2. W. P. Mason - Phys. Rev. 74, 1134 (1948)
3. B. M. Vul and E. M. Goldman - Doklady - 64, 179 (1945)

Translation

J. R. FISHER
12/21/50

Fig. 1 - E_o in kilovolts/cm vs A in conventional units (lower portion)
E_o in kilovolts/cm vs J in kilocycles (upper portion)

Fig. 2 - E in volts/cm vs A in conventional units (lower)
f_R in kilo cycles (upper)

Fig. 3 - kilocycles vs °C Sample 2 = a = 8.8 mm
1- E_o = 20 kilovolts/cm
11- E_o = 0 in the presence of residual polarization

Fig. 4 - °C vs A in conventional units (lower)
" vs f_M in kilocycles (upper)

Sample 3 - a = 18 mm
f_M = frequency of the exciting field

Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXIII, № 5

ФИЗИКА

Н. А. РОИ

О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В КЕРАМИКЕ $BaTiO_3$

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 13 VI 1950)

1. На основе данных о кристаллической структуре и диэлектрических свойствах монокристаллов и керамики $BaTiO_3$ [1] можно предположить, что механизм электромеханических колебаний в керамике состоит в следующем.

При действии переменного поля, приложенного к неполяризованной керамике, находящейся при температуре ниже точки Кюри, происходит колебательная переориентация полярных осей элементарных ячеек вследствие переброса иона Ti из одной из 6 потенциальных ям в другую, энергетически более выгодную. Переход сопровождается увеличением размеров ячейки в направлении новой полярной оси. Это приводит к тому, что и керамика увеличивает размеры в направлении переменного поля независимо от его знака. Сопровождающие эти перебросы механические колебания, совершающиеся с двойной по отношению к полю частотой, мы назовем квазиэлектрострикционными.

Постоянное поле или остаточная поляризация обусловливают линеаризованную квазиэлектрострикцию. В этом случае сравнительно слабое переменное поле не в состоянии повернуть полярные оси ячеек в направлении, противоположном внутреннему полю. Оно только увеличивает или уменьшает число сориентированных ячеек. Это приводит к колебаниям керамики с частотой возбуждающего поля.

Большое постоянное поле ориентирует подавляющее большинство полярных осей элементарных ячеек в телесном угле $\approx 0{,}86\pi$; при этом керамика приближается с макроскопической точки зрения к монокристаллу с одной бесконечно кратной осью симметрии и, следовательно, в этих условиях должна обладать аналогично монокристаллу линейным пьезоэффектом.

В окрестности точки Кюри и выше ее, где диэлектрическая проницаемость ε достигает большой величины, должен иметь место значительный электрострикционный эффект, существующий в изотропном теле.

2. Определяя по резонансной кривой частоты резонанса f_R и антирезонанса f_A, а с помощью электромеханического щупа величину, пропорциональную амплитуде колебаний A (в дальнейшем, для краткости, будем говорить амплитуду), и частоту f_M колебаний с максимальной A и исследуя зависимость их от внешних условий, можно судить о механизме колебаний, происходящих в неполяризованной и поляризованной керамике.

Указанным способом прослежена зависимость амплитуды A радиальных колебаний тонкого диска радиуса $a = 8{,}2$ мм (образец 1) и частот f_R, f_A и f_M от напряженности постоянного поля E_0 при одном

и том же возбуждающем поле $E = 30$ в/см (см. рис. 1). Измерения производились непосредственно после установления соответствующего поля E_0.

На рис. 2 показана зависимость A и f_R от E при разных E_0. Рис. 3 изображает температурную зависимость f_R и f_A при наличии большого внешнего поля E_0 и при $E_0 = 0$, т. е. при наличии только остаточной поляризации, получающейся после достаточно длительного выдерживания образца в большом постоянном поле (образец 2).

Для изучения квазистрикционных и стрикционных колебаний керамика тщательно поляризовывалась прогреванием выше точки Кюри и возбуждалась большим переменным полем, частота которого в два раза меньше частоты собственных колебаний диска. Рис. 4 изображает зависимость f_M и A механических колебаний диска (образец 3) от температуры.

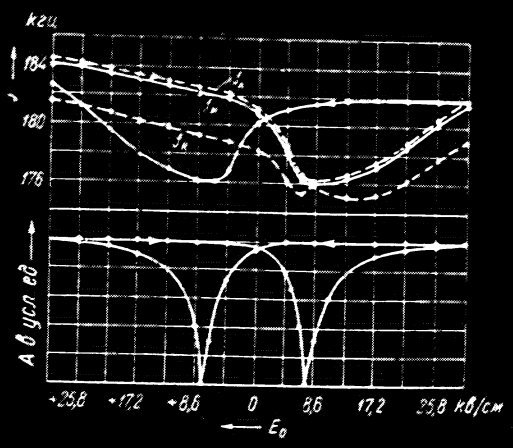

Рис. 1

3. Линеаризованная квазистрикция. Феноменологическая теория электромеханических колебаний в поляризованной керамике развитая Мезоном [2] при условии малости амплитуды колебаний, независимости коэффициента упругости от электрических и механических полей и при отсутствии линейного пьезоэффекта, приводит к следующему выражению для коэффициента электромеханической связи k, пропорционального амплитуде колебаний:

$$k^2 = \frac{\Delta f}{f_R}\left[\frac{R_1^2 - (1-\sigma^2)}{1+\sigma}\right], \qquad (1)$$

где $\Delta f = f_A - f_R$, $R_1 = 2{,}03$, σ — коэффициент Пуассона.

Теория дает выражение для амплитуды радиальных колебаний диска (после некоторых преобразований)

$$A = BE_0E\varepsilon^2\frac{1+\sigma}{a+b\sigma}, \qquad (2)$$

где a, b, B постоянные.

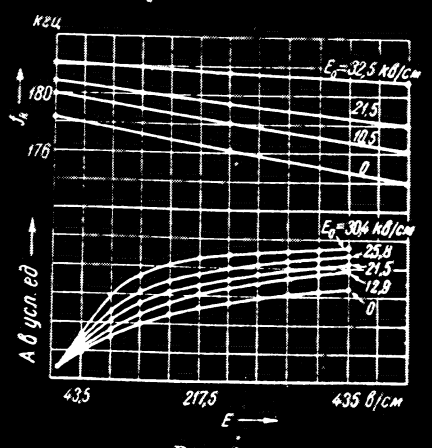

Рис. 2

Левая и правая части уравнения (1) получаются из опытных данных, так как k должно быть пропорционально A, определяемой экспериментально. Учитывая рис. 1 и 2, мы получим разную зависимость той и другой части от E и E_0. Это заставляет сделать вывод, что σ зависит от E и E_0, т. е. предположение Мезона, сделанное при выводе этой формулы, неверно. Однако чисто формально эта формула будет удовлетворяться, если предположить, что σ убывает с ростом E и с уменьшением E_0.

Имея в виду поведение σ, а также учитываемую Мезоном зависимость ε от E_0, можно притти к выводу, что выражение для A описы-

вает экспериментальные результаты (рис. 1 и 2) только при малых амплитудах и не может объяснить насыщения амплитуды при больших полях.

Объяснение этому, повидимому, нужно искать в механизме колебаний.

Под действием поля E происходит колебательная переориентация полярных осей ячеек благодаря перебросам иона Ti. Эти перебросы могут быть трех видов: 1) перебросы на 90° из положения, близкого к перпендикулярному, к E_0, в продольное и обратно, эти перебросы приводят к колебаниям керамики с частотой поля E; 2) перебросы на 180°, вызывающие колебания с удвоенной частотой; 3) перебросы на 90° из положения, близкого антипараллельному к E_0, в близкое к перпендикулярному, действующие в отношении изменения размеров противоположно перебросам первого вида; при $E_0 = 0$ они равновероятны и гасят друг друга, а по мере роста E_0 вероятность последнего вида уменьшается, что приводит к увеличению амплитуды колебаний с частотой поля E.

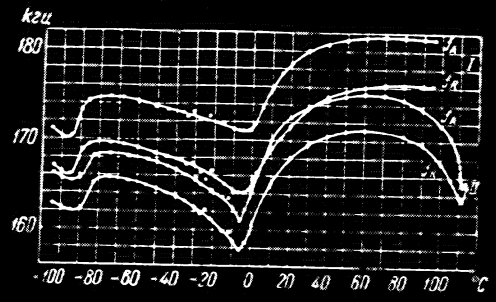

Рис. 3. Образец 2. $a = 8.8$ мм. $I - E_0 = 20$ кв/см, $II - E_0 = 0$ (при остаточной поляризации)

При больших E_0, когда уменьшается вероятность перебросов всех видов, можно было ожидать уменьшения A, чего, однако, не происходит, так как в этих условиях, как упоминалось выше, начинает, вероятно, играть заметную роль линейный пьезоэффект.

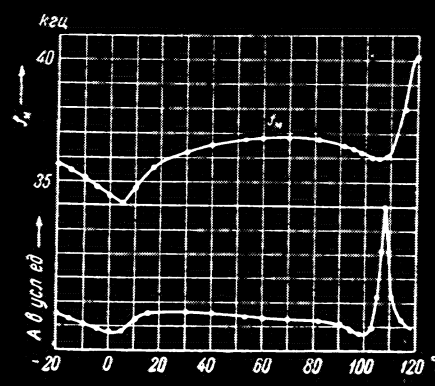

Рис. 4. Образец 3. $a = 18$ мм. f_M — частота возбуждающего поля

С ростом переменного поля амплитуда вначале увеличивается, а затем достигает насыщения подобно тому, как достигает насыщения поляризация при больших E [3], поскольку число ячеек конечно.

4. Квазистрикция и стрикция. Измерение зависимости от температуры амплитуды колебаний неполяризованной керамики, частота которых в два раза больше частоты возбуждающего поля, показало (рис. 4) наличие минимума A в точке фазового перехода первого рода при температуре $\sim 3°$ и уменьшение амплитуды, начиная с температуры $+ 80°$, т. е. там, где начинается заметное уменьшение спонтанной поляризации и приближение тетрагональной структуры к кубической. Это уменьшение переходит в быстрое возрастание при температуре на несколько градусов ниже точки Кюри, где происходит сильное увеличение ε. Затем, зависимость амплитуды от температуры повторяет температурный ход ε.

Таким образом, можно думать, что колебания до точки Кюри обязаны квазистрикционному эффекту, а колебания в окрестности точки Кюри и выше — чисто стрикционному эффекту. При измерениях оказалось, что амплитуда квазистрикционных колебаний аналогично поляризации P [3], возрастает пропорционально квадрату возбуждающего

поля, а стрикционных значительно быстрее, вероятно, благодаря сильной зависимости ε от поля в окрестности точки Кюри.

5. Упругость керамики. Как видно из измерений резонансных частот, упругость керамики существенно зависит от T, E и E_0. Поведение упругости керамики аналогично поведению упругости ферромагнетиков, у которых упругость определяется степенью магнитного насыщения. В насыщенном состоянии ферромагнетики обладают нормальным температурным ходом упругости. Аналогично ферромагнетикам аномальное поведение упругости керамики можно объяснить следующим образом. Под действием малого переменного поля в момент, когда оно совпадает по направлению с постоянным полем, происходит дополнительный переброс полярных осей ячеек, приводящий, как было описано, к деформации керамики. Этот процесс сопровождается добавочной поляризацией, приводящей к усилению внутреннего поля, а следовательно, к добавочному увеличению деформации, которое, таким образом, зависит от поляризуемости керамики. Отсюда ясно, что изменение упругости должно повторять ход поляризуемости в зависимости от T, E и E_0, что и подтверждается экспериментом.

Измерение резонансных частот при электрострикции показало, что упругость керамики за точкой Кюри резко возрастает, т. е. растет устойчивость элементарных ячеек. Этот рост намечается и в случае линеаризованной квазиэлектрострикции, благодаря сосуществованию тетрагональной и кубической фаз в окрестности точки Кюри.

Работа выполнена на образцах керамики, изготовленной в лаборатории чл.-корр. АН СССР Б. М. Вуда.

Автор выражает искреннюю благодарность чл.-корр. АН СССР Н. Н. Андрееву за внимательное руководство, а также Л. М. Бреховских за обсуждение результатов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
31 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Ржанов, Усп. физ. наук, 38, 4, 461 (1949). [2] W. P. Mason, Phys. Rev 74, 1134 (1948). [3] Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, 64, 179 (1945).